

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-260550

(43)Date of publication of application : 18.11.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 60-104546

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 15.05.1985

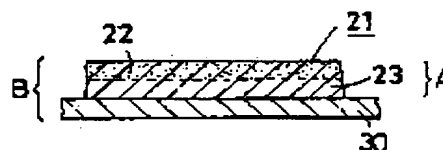
(72)Inventor : HORII YUJI
FUKUSATO RYUICHI
AOKI MAMORU

(54) COMPOSITE CONSTITUENT ELEMENT FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To simplify the manufacture process, by filling a sintered metallic micropowder as an electrode on a side of a porous conductive plate, and keeping a porous layer on the other side.

CONSTITUTION: The composite constituent element a has a porous metallic electrode layer 22 which is formed by filling sintered metallic micropowder on one side of a porous conductive plate 21, and a porous layer 23 keeping the original porous property on the other side. Therefore, one side of the composite material A can function as an electrode, the porous layer on the other side can be used as a passage of fuel or oxidization agent, and moreover, the conductive porous plate itself can be used as a current collector as a conductor to the separator. In other words, the composite constituent element A has multiple and composite functions including as an electrode, a gas passage for fuel or oxidization agent, and a current collector.



⑫ 公開特許公報(A)

昭61-260550

⑤ Int.Cl.⁴

H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H

④ 公開 昭和61年(1986)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

④ 発明の名称 燃料電池のための複合化構成要素

② 特 願 昭60-104546

③ 出 願 昭60(1985)5月15日

⑦ 発 明 者 堀 井 雄 二 西宮市松園町10-14
⑦ 発 明 者 福 里 隆 一 芦屋市高浜町9-1-1912
⑦ 発 明 者 青 木 守 神戸市須磨区横尾2-26-16
⑦ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
⑦ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池のための複合化構成要素

2. 特許請求の範囲

- (1) 導電性を有する多孔質板の片面側に電極としての焼結金属微粉末が充填され、他面側に多孔質層を有することを特徴とする燃料電池のための複合化構成要素。
- (2) 多孔質板が金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池のための複合化構成要素。
- (3) 焼結金属微粉末がニッケル、ニッケルクロム合金又はニッケルコバルト合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池のための複合化構成要素。
- (4) 多孔質板の多孔質層側にセパレータとしての金属板が一体に積層接合されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池のための複合化構成要素。
- (5) 導電性を有する多孔質板の片面側に金属微粉末を充填し、他面側に多孔質層を残して、焼

成することを特徴とする燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

(6) 金属微粉末を含むシート状のグリーン体を形成し、このグリーン体を多孔質板の片面側に積層し、圧化を加えてグリーン体を多孔質板内に充填し、焼成することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

(7) 多孔質板が金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

(8) 金属微粉末がニッケル、ニッケルクロム合金又はニッケルコバルト合金であることを特徴とする特許請求の範囲第5項又は第6項記載の燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、燃料電池のための複合化構成要素及びその製造方法に関し、詳しくは、特に、溶融炭

酸塩型燃料電池のための電極、燃料又は酸化剤ガス通路、及び集電体としての機能を多元的に備えた複合化構成要素として使用するに好適な複合体構造物及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

近年、電解質として熔融炭酸塩を用いて、高温で作動させる熔融炭酸塩型燃料電池が、高い発電効率を有するうえに、利用可能な燃料の種類が多いこと、白金等のような貴金属触媒を必要としないこと、高温作動させるために質の高い排熱が回収されること等のために、注目を集めており、実用化が進められている。

このような熔融炭酸塩型燃料電池の従来の代表例を第5図に示す。即ち、熔融炭酸塩を含む電解質板11を挟んで正極12と負極13が積層されて単電池14が構成され、この単電池が集電体15と導電性のセパレータ16を介して多数積層されている。このようにして、各単電池の正極が隣接する単電池の負極と電気的に接続されて、すべての単電池が直列に接続されてなる熔融炭酸塩型

燃料電池が構成される。セパレータ16には、通常、一方の面には燃料ガスの通路としての溝17が設けられており、他方の面には酸化剤ガスの通路としての溝18が設けられており、燃料ガスとしては例えば水素が、また、酸化剤としては、例えば空気と炭酸ガスとが供給されて、所定の電気化学的反応が行なわれる。

このような従来の熔融炭酸塩型燃料電池においては、正極としては、代表的には、ニッケル粉末を水素中で高温で焼結し、例えば、気孔率60%程度の多孔質シートとし、これを表面酸化処理して導電性を与えたニッケル多孔質板が用いられている。負極としては、ニッケルクロム又はニッケルコバルト等のようなニッケル合金からなる多孔質体が用いられている。また、セパレータとしては、高い導電性を有すると共に、気体不透過性及び耐食性にすぐれることが要求されるので、従来、ステンレス鋼やそのニッケルクラッド板が用いられている。

上記のような熔融炭酸塩型燃料電池は、従来、

上記した各構成要素、即ち、正極、電解質板、負極、セパレータ、及び集電体のそれぞれを単独にて製作し、これを所定の順序に積層し、組立てることによつて製造されている。但し、集電体は、電極やセパレータの構造によつては省略されることがある。

従つて、従来の熔融炭酸塩型燃料電池においては、各構成要素を高い製作精度にて製作し、且つ、各構成要素間に良好な接触を保持して組立てても、長時間の連続運転においては、各構成要素が機械的、熱的な原因によつて不均一な形状変化、例えば、伸縮を生じて、次第に各構成要素間の接触抵抗が増大し、このようにして、電池出力の低下を招き、更には、電池の発熱を増大させる。勿論、各構成要素を多数積層して、組立てる方法は、生産効率に劣るうえに、組立後の電池自体の保守管理も容易ではない。

更に、各構成要素は、電池容積を小型化するために、一般に、厚み1mm程度、寸法数10cm乃至1m角程度の薄板状に加工されているので、変形し

やすく、強度も十分ではない。特に、電極は、前述したように、通常、多孔度50%以上の焼結金属板からなるので、製造時や組立時に損傷が多い。このような電極の破損を防止するために、従来、金網にて補強することも提案されているが、尚、強度は不十分である。

また、前述したように、一般に各構成要素の製作に当たつては、高い寸法精度が要求されるが、電極とセパレータとの間に燃料又は酸化剤のための通路として、通常、セパレータ又は電極の表面に溝が刻設されるが、このような加工も、製作上の寸法精度要求を高めるうえに、電池の製造工程数を増加させることとなる。

(発明の目的)

本発明者らは、熔融炭酸塩型燃料電池における上記した種々の問題を解決するために鋭意研究した結果、上記した構成要素の幾つか、即ち、少なくとも、電極、燃料又は酸化剤通路、並びに集電体としての要素を多元的に備えた複合化構成要素を一体的に得ることに成功して、本発明を完成す

るに至つたものである。

従つて、本発明は、一般には、燃料電池のための複合化構成要素及びその製造方法を提供することを目的とし、特に、熔融炭酸塩型燃料電池のための多元的機能を備えた複合化構成要素として使用するに好適な複合体構造物及びその製造方法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明による燃料電池のための複合化構成要素は、導電性を有する多孔質板の片面側に電極としての焼結金属微粉末が充填され、他面側に多孔質層を有することを特徴とする。

また、本発明によるかかる燃料電池のための複合化構成要素の製造方法は、導電性を有する多孔質板の片面側に金属微粉末を充填し、他面側に多孔質層を残して、焼成することを特徴とする。

特に、好ましくは、金属微粉末を含むシート状のグリーン体を形成し、このグリーン体を多孔質板の片面側に積層し、圧化を加えてグリーン体を多孔質板内に充填し、焼成することによつて製造

される。

以下、詳細に本発明による燃料電池のための複合化構成要素について説明する。

本発明において、導電性を有する多孔質板としては、金属材料からなる多孔質板、例えば、焼結金属、金属繊維、発泡金属等からなる多孔質板や、表面に銅やニッケル等の金属めつきを施して導電性を付与した多孔質セラミック板、例えば、焼結多孔質アルミナ板等を好適に用いることができる。このような導電性多孔質板は、通常、50～90%程度の多孔度を有し、市販品として入手することができる。特に、熔融炭酸塩型燃料電池における電極として用いる場合は、この多孔質板は、導電性、耐食性、耐焼結性等にすぐれるニッケル又はその合金が好ましい。しかし、後述するように、正極を兼ねる複合化構成要素として用いる場合は、例えばステンレス鋼を、また、負極を兼ねる複合化構成要素として用いる場合は、例えば銅を用いることもできる。

本発明による燃料電池用複合化構成要素は、こ

のような導電性多孔質板の片面側に、その表面から厚みの1/4乃至3/4程度にわたつて、電極として機能する焼結金属微粉末が充填されている。即ち、導電性多孔質板において、このような焼結金属微粉末が充填されている層を多孔質金属電極として機能させる。このような焼結金属微粉末としては、熔融炭酸塩型燃料電池の電極として一般に用いられている金属の微粉末でよく、例えば、ニッケルのほか、ニッケルクロム合金、ニッケルコバルト合金等が好ましく用いられる。但し、正極については、必要に応じて、酸化ニッケルであつてもよい。ここに、導電性多孔質板の厚みは、できる限り薄いことが好ましく、通常、0.3～1.5mmが適当であり、また、焼結金属微粉末の粒径は1～10μmが適当であるが、これに限定されるものではない。

上記のような燃料電池用複合化構成要素の好ましい製造方法を挙げる。

即ち、用いる電極に応じて選択された金属微粉末に少量の解膠剤及び水を加え、十分に混合する。

次に、これにバインダーとしての適宜の水溶性樹脂の水溶液、可塑剤及び水を適宜量加え、十分に混合して、スラリーを得、このスラリーを例えばフッ素樹脂コーティングした樹脂フィルム上に流延し、表面をブレードにて平滑化して、乾燥させて、金属微粉末と上記バインダーほかの添加剤とからなる薄いシート状のグリーン体を形成する。

次いで、このグリーン体を導電性多孔質板の片面に載置し、プレスやロール圧延等の適宜手段による軽度の圧化を加えることにより、グリーン体を多孔質板の表面層にいわば押し込んで、多孔質板の片側表面層に金属微粉末を充填する。この後、用いる電極に応じて、焼成雰囲気を選択し、これを加熱炉にて焼成し、バインダー、可塑剤、溶剤等を除去すれば、電極としての焼結金属微粉末が片面側に充填され、他面側は当初の多孔度50～90%程度の多孔質層を保持している多孔質板を得ることができる。このような多孔質板への焼結金属微粉末の充填層の厚みは、例えば、上記グリーン体の厚みを多孔質板の厚みに応じて、適宜に

選択することによつて調整することができる。

例えば、金属微粉末としてニッケル微粉末を上記のようにして多孔質板の片面側に充填した後、これを空気のような酸化性雰囲気下に1000℃又はそれ以上の温度で適宜時間焼成することによつて、表面に酸化ニッケルを含み、従つて、正極として用いることができる多孔質板を得ることができる。また、金属微粉末として、例えば、ニッケル-クロム合金微粉末を充填した多孔質板を水素雰囲気下に1000℃以上の温度で焼成することによつて、上記合金微粉末の焼結微粉末を含み、従つて、負極として用いることができる多孔質板を得ることができる。

第1図に以上のようにして得られる本発明による燃料電池のための複合化構成要素を示す。即ち、本発明の複合化構成要素Aは、導電性多孔質板21の片面側に焼結金属微粉末が充填されてなる多孔質金属電極層22を有し、他面側は当初の多孔度を保持した多孔質層23を有している。従つて、かかる複合化構成要素Aは、片面側において電極

として機能させることができると共に、多孔質板の他面側の多孔質層を燃料又は酸化剤の通路として機能させることができ、更に、導電性多孔質板自体をセパレータへの導電体である集電体として機能させることができる。即ち、本発明による燃料電池用複合化構成要素Aは、電極、燃料又は酸化剤ガス通路、及び集電体としての多元機能を複合的に有する。

更に、第1図には、本発明による別の複合化構成要素Bが示されている。この複合化構成要素Bは、上記のように電極層22を備えた多孔質板21の多孔質層23側に、例えば、金属板がセパレータ30として積層、好ましくは一体的に接合されて構成されている。従つて、かかる複合化構成要素Bは、電極、集電体、燃料又は酸化剤のための通路及びセパレータとしての機能を複合的に有して、電解質板を除く電池構成要素の一体的な複合構造体を構成する。上記セパレータとしては、例えば、ステンレス鋼板、ニッケル板、ニッケル被覆ステンレス鋼板等、従来のセパレータ材を用

いることができる。

第2図に本発明による更に別の複合化構成要素Cを組み込んだ熔融炭酸塩型燃料電池の要部を示す。それぞれ片面側に正極層24を備えた多孔質板25と負極層26を備えた多孔質板27との間に、それぞれの多孔質層28及び29側にセパレータ30が積層一体化されて、複合化構成要素Cが形成されており、このような各複合化構成要素Cの間に電解質板31を積層することによつて、熔融炭酸塩型燃料電池の要部が構成される。

特に、多孔質板が前述したような金属材料からなるときは、セパレータを例えば拡散接合、点溶接、ろう付け等によつて、多孔質板の上記多孔質層側表面に一体的に接合することによつて、複合化構成要素は、電極、集電体、燃料又は酸化剤のための通路並びにセパレータとしての機能を複合的に有し、複合機能化が一層高められる。

(発明の効果)

以上のように、本発明の燃料電池用複合化構成要素によれば、熔融炭酸塩型燃料電池の製造にお

いて、個々に分離された構成要素の積層数を著しく低減することができると共に、従来の複数の構成要素が一体化されているので、長時間にわたる運転によつても、各構成要素の不均一な変形による接触状態の悪化を防ぐことができ、かくして、接触抵抗を小さくして、電池出力を高く保持することができる。

また、従来の熔融炭酸塩型燃料電池においては、構成要素、特に、電極の強度が不十分であつて、その他の構成要素との積層及び組立において、細心の注意が必要とされているが、本発明による複合化構成要素によれば、電極は多孔質板と一体化されているので、強度が大きく、更に、使用中の熱応力による割れも防止することができる。また、前述したように、電極を兼ねる導電性多孔質板の多孔質層が燃料又は酸化剤のための通路として機能するので、従来の電極やセパレータにおけるように、その表面にこれらの通路を刻設する必要もない。

更に、上記のように、熔融炭酸塩型燃料電池の

製造において、組立部品数が減少することから、積層における寸法精度が向上し、積層及び組立を容易にして、電池製造の効率を高くすることができる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によつて何ら限定されるものではない。

実施例 1

平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ のニッケル微粉末に少量の解膠剤及び水を加え、混合し、更に、これにポリビニルアルコールとポリエチレングリコールの混合物の水溶液をバインダーとして、可塑剤及び水の適宜量と共に加え、十分に混合して、スラリーを得た。このスラリーをフッ素樹脂コーティングしたポリエステル樹脂フィルム上に流延し、表面をブレードにて平滑化し、乾燥させて、上記金属微粉末を含む薄いシート状のグリーン体を調製した。

次に、このグリーン体を導電性ニッケル多孔質板（厚み 2mm 、寸法 10cm 角、多孔度 75% ）の

片面に載置し、プレスにて軽度の圧化を加えて、グリーン体を焼結ニッケルよりなる導電性多孔質板の表面層に充填した。この後、これを空気雰囲気下に 1050°C の温度で 10 分間焼成することによつて、表面に酸化ニッケル焼結微粉末を含む正極として用いることができる多孔質板を得た。この多孔質板において、電極厚みは $0.6 \sim 0.8 \text{mm}$ であつた。

上記と同様にして、平均粒径 $3.7 \mu\text{m}$ のニッケルクロム合金微粉末（クロム量 10 重量%）を用いてグリーン体を調製し、これを上記と同じニッケル多孔質板に充填し、水素雰囲気下に 1000°C の温度で 5 分間焼成することによつて、上記合金微粉末の焼結粉を含む負極として用いることができる多孔質板を得た。この多孔質板において、電極厚みは $0.5 \sim 0.7 \text{mm}$ であつた。

比較のために、多孔質板を用いることなく、上記と同じニッケル及びニッケルクロム合金からなる金属微粉末をそれぞれ上記と同じ焼結条件にて板状に焼結して、それぞれ正極及び負極として

の厚み 0.7mm 又は 2mm の多孔質電極板を得た。これらは、従来、熔融炭酸塩型燃料電池において、電極として用いられているものと実質的に同じである。

このようにして得た本発明による電極機能を有する複合化構成要素と、上記比較品としての従来の多孔質金属電極板とについて、それぞれ曲げ強度を測定した。結果を第 1 表に示す。本発明による複合化構成要素は、従来の電極板と比較して、強度が格段に改善されている。

次に、このようにして得た 6 種類の電極のそれぞれ 5 つについて、これらをそれぞれ炭酸リチウム及び炭酸カリウムの共晶組成の混合粉末を充填した容器内に浸漬し、正極の場合は空気雰囲気下で、また、負極の場合は水素雰囲気下で、それぞれ 400°C から 650°C の間で徐熱及び徐冷を 7 回繰り返した後、目視又は顕微鏡観察によつて、表面の割れ発生の有無を調べた。結果を第 1 表に示す。本発明による複合化構成要素は、熱的強度にもすぐれていることが明らかである。

第 1 表

	厚 み (mm)	曲げ強度 (kg/cm)	割れ数
正極			
本発明品	2	80	1
比較品	0.7	9	3
比較品	2	20	5
負極			
本発明品	2	75	0
比較品	0.7	10	4
比較品	2	23	5

実施例 2

第 3 図に示すように、実施例 1 において得た正極層 24 及び負極層 26 をそれぞれ有する複合化構成要素 A 及び A' にて電解質板 31 を挟むと共に、各電極をそれぞれ電池端板 32 及び 33 に接続して、熔融炭酸塩型燃料電池の単電池を構成した。

また、比較のために、第 4 図に示すように、片

面にそれぞれ溝34及び35を有する支持板36及び37にて、これらの溝をそれぞれ電極板側に対向させて、実施例1において得た比較品としての正極板38及び負極板39（それぞれ厚み0.7mm）を支持すると共に、両電極間に電解質板31を挟んで、従来の熔融炭酸塩型燃料電池単電池を構成した。

これら各単電池を以下に示す同じ条件にて作動させた。

温度 650℃

ガス組成

燃料ガス	水素80%
	炭酸ガス20%
酸化剤ガス	空気70%
	炭酸ガス30%

圧力 1気圧

電流密度 0.12W/cm²

電解質板	LiAlO ₂	40重量%
	Li ₂ CO ₃	32重量%
	K ₂ CO ₃	28重量%

る熔融炭酸塩型燃料電池の要部を示す断面図、第3図は、電池性能を調べるために、本発明による複合化構成要素を組み込んだ熔融炭酸塩型燃料電池の単電池構成を示す断面図、第4図は、比較のために、従来の焼結金属板からなる多孔質電極を組み込んだ単電池構成を示す断面図、第5図は、従来の熔融炭酸塩型燃料電池の代表例の要部構成を示す一部分解斜視図である。

11…電解質板、12…正極、13…負極、14…単電池、15…集電体、16…セパレータ、17…燃料通路、18…酸化剤通路、21…導電性多孔質板、22…電極層、23…多孔質層、24…正極層、25…多孔質板、26…負極層、27…多孔質板、28及び29…多孔質層、30…セパレータ、31…電解質板、A、B及びC…複合化構成要素。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人 弁理士 牧野逸郎

の混合物をホットプレスした厚み1mmの板

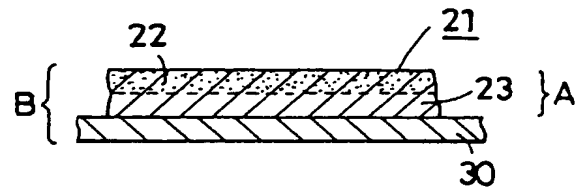
いずれの熔融炭酸塩型燃料電池も、100～150時間後に電池性能が安定したが、本発明による複合化構成要素を電極として用いた電池は、0.80～0.82Vの起電力を有した。これに対して、比較品としての電極板を用いた電池は、起電力0.77～0.78Vであつた。

また、運転を開始して180時間後に運転を停止し、冷却後に電池を分解したところ、比較品の電極板を用いた電池では、正極及び負極共に冷却に起因するとみられる微小な割れが認められるのに対して、本発明による複合化構成要素を電極として用いた電池では、この複合化構成要素に割れ発生もなく、何ら外観的な変化が認められなかつた。

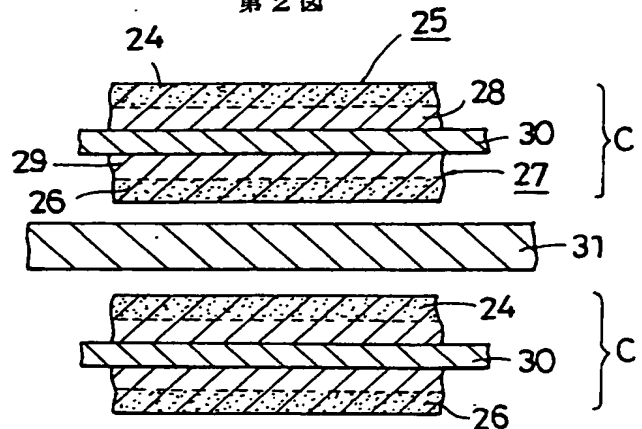
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による燃料電池のための複合化構成要素の実施例を示す要部断面図、第2図は、本発明による別の複合化構成要素を組み込んでな

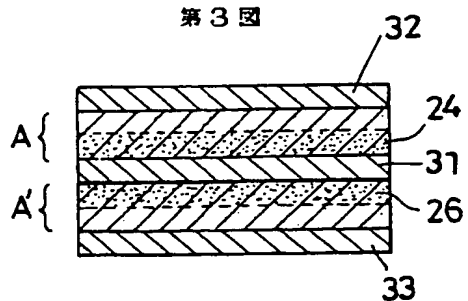
第1図



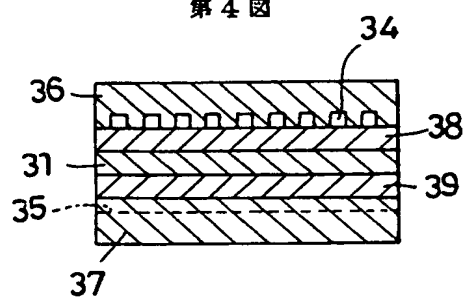
第2図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

